

**MASK FOR X-RAY TRANSFER**

**Patent number:** JP53143171  
**Publication date:** 1978-12-13  
**Inventor:** TAKEMOTO KAYAO; others: 02  
**Applicant:** HITACHI LTD; others: 01  
**Classification:**  
- **international:** H01L21/302  
- **european:**  
**Application number:** JP19770057697 19770520  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP53143171**

**PURPOSE:** To perform transfer of high accuracy by using a boride such as boron carbide or other for a mask substrate thereby increasing its transmittance of soft Xrays, increasing its strength, let it withstand mask patterning process and providing heat resistance.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

## 公開特許公報

昭53—143171

⑫Int. Cl.<sup>2</sup>  
H 01 L 21/302

識別記号

⑬日本分類  
99(5) C 3

庁内整理番号  
7113—57

⑭公開 昭和53年(1978)12月13日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 4 頁)

### ⑮X線転写用マスク

⑯特 願 昭52—57697

⑰出 願 昭52(1977)5月20日

⑱発 明 者 竹本一八男

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番  
地 株式会社日立製作所中央研  
究所内

同 門田敏樹

武蔵野市緑町三丁目9番11号

日本電信電話公社武蔵野電気通

信研究所内

⑲発 明 者 小野俊郎

武蔵野市緑町三丁目9番11号

日本電信電話公社武蔵野電気通  
信研究所内

⑳出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目5  
番1号

同 日本電信電話公社

㉑代 理 人 弁理士 薄田利幸

### 明 細 書

#### 発明の名称 X線転写用マスク

#### 特許請求の範囲

1. 軟X線を吸収する材質からなり、所定の平面形状と配置を有するマスクパターンと、軟X線を透過し易い材質からなり、上記マスクパターンを支える薄いマスク基板と、該マスク基板を支える支持枠とからなるX線転写用マスクにおいて、上記マスク基板が炭火燐素、硅化燐素、窒化燐素からなる薄膜あるいはこれらの複合膜あるいは上記物質を主体とした複合膜からなることを特徴とするX線転写用マスク。

#### 発明の詳細な説明

##### (1) 発明の利用分野

本発明は、紫外線の代りに軟X線を用いて微細なパターンを転写する、X線転写技術に関するものであり、さらに詳述すれば、X線転写用マスクに関する。

##### (2) 従来技術

X線転写技術は例えば特公昭51—41551号

公報に詳述されているように、半導体工業などで微細なパターンを転写するために用いている紫外線に代り、X線を用いて転写を行なうものである。原パターンであるA<sub>0</sub>などからなるマスクパターンを1μm以下といった高い精度で形成するためにはその厚さを1μm以下の薄いものにせざるを得ず、この薄いマスクパターンでの吸収により充分なX線のコントラストを得るために、吸収され易い4以上の長波長のX線、いわゆる軟X線が用いられる。

マスク基板は逆に充分X線を透過する必要があるが、強度的には厚くできることが望ましいにもかかわらず、10μm以下といった薄いものとせざるを得ない。前記発明の発明者はX線にはAlのK線を用い、マスク基板にSi単結晶を用いることを提案し、その詳細を同発明および特公昭51—42469号公報ほか多くの文献(例えば、Proc. IEEE vol. 62, No. 10, p. 1361, Oct. 1974)で説明している。Si単結晶基板は強度が高い。且つ、薄膜を確実性高く得ることができる。半導

体工業に用いられている Si 基板の一主表面に高濃度の B (硼素) を含む P 型層を熱拡散、あるいはエピタキシャル成長で形成し、裏側より SiO<sub>2</sub> 膜をエッチングのマスクとしてエチレンジアミン、ピロカテコール、水の混合液 (EPW 液) などの選択性の強いエッチ液でエッチすると、上記 P 型層のみを残すことができる。その結果、第 1 図に示すごとく SiO<sub>2</sub> 膜 4 でマスクされてエッチし残された Si 基板を支持枠 1 として支えられた薄い P 型層からなるマスク基板 2 を得る。3 は Au などからなるマスクパターンである。マスク基板 2 の厚さは典型的には 5 μm である。

しかしながら EPW 液の選択性は B 濃度が  $7 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  という高いところで現われるために、P 型層の B の濃度をこれ以上高くする必要がある。熱拡散によりこれを得るためには、1000℃で行なっても 10 時間以上の長時間を要し、また高濃度拡散に特有の不純物の析出や欠陥発生が多く、これが上記選択性を乱して均一性を低下させ易い。またエピタキシャル成長により P 型層を得る場合

した複合膜を用いることを特徴とする。

#### (5) 実施例

以下、本発明を実施例を参照して詳細に説明する。

第 2 図は本発明の 1 実施例を示すマスクの断面概要図である。構成としては、第 1 図で示した従来例の P 型層からなるマスク基板 2 を B<sub>4</sub>C、又は B<sub>4</sub>Si、又は BN からなるマスク基板 12 に変えたものである。

マスク基板 12 の材質に要求される事項としては、前述したごとく、軟 X 線の透過性が高いことに加え、薄膜にしても強度が高く、固く変形しにくいこと、Au などからなるマスクパターンの加工プロセス、例えばイオンミリングなどに耐えること、支持枠 11 の加工、例えば 115℃の EPW 液のエッチングに耐える、特に耐熱性があること、などがあげられる。これらの条件を B<sub>4</sub>C、B<sub>4</sub>Si、BN は全て満足する。

例えば、第 3 図に主な材質の X 線吸収特性を示す。B<sub>4</sub>C、B<sub>4</sub>Si、BN は Al の K 線の吸収は Si

特開昭 53-143171(2)  
にも、不純物濃度が高く、突起や段差を生じ易く、現在国内でこのエピタキシャル成長を行なうことのできるメーカーが無いといっているほどである。

従来の X 線転写用マスクには以上のような技術的難点を有している。

他の従来技術としては、マイラー (例えば特開昭 50-12027 号公報) やポリイミド (例えば特開昭 50-57778 号公報) などの高分子膜をマスク基板に用いた例があるが、高分子特有の小さな応力によるクリープ現象や柔さのためパターンが歪み易く、高精度の転写には適さない。

#### (3) 発明の目的

本発明は以上述べた従来技術に対し、極めて容易に軟 X 線の透過性が高いなど優れた性能を有するマスクを得る手段を提供し、ひいては X 線転写技術を実用的ならしむるものである。

#### (4) 発明の総括説明

上記目的を達成するため本発明では、X 線転写用マスク基板として硼化物である炭火硼素、硅化硼素、窒化硼素、あるいは上述した物質を主体と

と同程度に低い。また B<sub>4</sub>C、BN については Au の吸収が Al の K 線と同程度に大きい 3.5~5.5 Å の波長の X 線、例えば Mo の L 線 (5.4 Å) Rh の L 線 (4.6 Å) などの吸収が低いために、これらを利用することもできる。

さらに上記硼化物はモース硬度が約 9 以上 (特に B<sub>4</sub>C は 9.3) と固く、耐熱性セラミックの一種であり、イオンミリングや EPW 液に充分耐える。EPW 液に比べて選択性は劣るがエッチ速度の早い熱アルカリ液、例えば 100℃の 50% KOH 液を用いて支持枠 11 の加工時間を半分以下にすることもできる。

さらに上記の硼化物は透明であり、半導体素子加工などの微細加工において不可欠な位置合わせ、すなわち前に転写したパターンに次のパターンの位置を合わせる場合に、マスク基板 12 を通して下の前パターンを光学的に観測することもできる。すなわち光学的技法により位置合わせができるため、X 線転写技術を著しく簡略化する利点がある。B<sub>4</sub>C、B<sub>4</sub>Si、BN からなるマスク基板 12 の

1 訂正

厚さはSiの場合と同様に、求めるX線の透過性と強度の兼ね合いで任意に選ぶことができるが、強度が高く、均一な厚さが容易に得られるため、より薄くして良い。典型的な値は2 $\mu$ mである。この場合、AlのK線の吸収はB<sub>4</sub>C、B<sub>4</sub>Siについては17%程度、BNについては29%程度と著しく低くなる。また支持枠11の一部を構成する格子15は、Siの場合と同様に、これを省いてもマスクとしては充分自己支持能力がある。次の実施例の場合も同様である。

なお、B<sub>4</sub>C、BNについてはRhのL線のような短波長のX線を利用する場合には、X線の透過性が高いために、より厚い基板を用いることができ、強度を高くできる。たとえば、上記AlのK線と同様な透過性を得る厚さは16 $\mu$ m程度である。

上記した共通的な利点に加え、B<sub>4</sub>C、B<sub>4</sub>Si、BN各個の特長を述べると以下ようになる。

B<sub>4</sub>Cは軟X線全般に対し最も透過性が良く、物理的、化学的に安定である。

れるところに本発明の技術的な特徴がある。

第4図は本発明の他の実施例を示す。前実施例と同様に、B<sub>4</sub>C、又はB<sub>4</sub>Si、又はBNからなるマスク基板32を支えるSiからなる支持枠31をEPW液によるエッチングなどで形成した後、裏側より再びスパッタ蒸着などの手段により、B<sub>4</sub>C、又はB<sub>4</sub>Si、又はBNからなる矯正層36を設けたものである。従来例でも同様であるが、前実施例の場合、マスク基板12の下支持枠14の有無による応力歪がマスク全体を反らせ易いが、裏側に本実施例のように同一材質の矯正層36を設けることにより、応力歪が上下対称に近くなり、平坦なマスクが得られる。矯正層36の厚さはマスク基板32との形状の違いの影響で最適条件としての値があるが、大むねマスク基板32と同じで良い。言うまでもなく、X線透過性の要求値に対し、マスク基板32の厚さは前実施例の場合の半分とし、矯正層36との和が通常の意味でのマスク基板として前実施例の場合と等しくする。強度的に弱くなったりすることは無い。

特開昭53-143171(3)  
B<sub>4</sub>SiはAl又はSiのX線を用いる場合に有利であり、特性X線と同時に発生する短波長の連続X線は吸収するという、Siの場合と同様なフィルター作用を有し、X線の純度を高める。また、後述する、下地となる支持枠などとなるSiやSiO<sub>2</sub>、ガラスなどとの強固な接着も得易い。

BNは材料的に得易くまた1:1化合物であるため、組成を安定に再現することができ、均質なマスク基板の製造が特に容易である。

マスクの製造方法は、従来のSi基板の場合と同様であり、単にP型層を形成する代りに、焼結したB<sub>4</sub>C、又はB<sub>4</sub>Si、又はBNをターゲットにしてスパッタ蒸着などの手段により厚さ2 $\mu$ mのB<sub>4</sub>C、又はB<sub>4</sub>Si、又はBN層を形成するというのみ異なると考えて良い。ただし、従来技術と異なり、P型層を拡散で得る場合に要する10時間以上の熱拡散時間や高濃度拡散で起りがちな不純物の析出などの不良、エピタキシャル成長で得る場合の突起や段差の発生といった技術的困難が無く、極めて容易にマスク基板12が得ら

本発明を通じて言えることであるが、マスク基板材にB<sub>4</sub>C、又はB<sub>4</sub>Si、又はBNを用いることにより、支持枠材はSiに限定する必要はなく、SiO<sub>2</sub>や一般のガラス、あるいはインバータなどの金属を用いても良い。述べるまでもなく、この場合支持枠を形成するためのエッチング液、エッチングマスクは適合したものに代えるべきである。例えばSiO<sub>2</sub>を用いる場合にはエッチ液にはHF(弗酸)を用い、エッチングマスクにはSiO<sub>2</sub>に代り、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>やレジストなどを用いる。

またマスク基板材料として用いるB<sub>4</sub>C、又はB<sub>4</sub>Si、又はBNはこれが純粋にB<sub>4</sub>C、又はB<sub>4</sub>Si、又はBNに限定する必要はない。特に限界を規定する理由はなく、数%程度の組成の変動があっても、性質、機能にはほとんど影響はない。またマスク基板の下、すなわちSiとの間、あるいはマスク基板の上、すなわちマスクパターンとの間、あるいはその両方に、蒸着、スパッタあるいは気相成長法によりSiO<sub>2</sub>膜やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>やCr、Tiなどの金属などの薄膜を一部あるいは全面に設け、

形の上で複合膜としても良い。要はマスク基板の主成分が $B_4C$ 、又は $B_4Si$ 、又は $BN$ であれば、特に技術的な困難を増すこともなく、同様な効果を得る。当然これらの内の2、あるいは3者の複合膜を用いた場合も同様な効果を得る。さらにこれ等の薄膜により、下地の支持材料やマスクパターン金属との接着性や薬品に対する性質を変えることができる。事実、従来例の $Si$ をマスク基板材とした場合にも、通常はその上に厚さ $0.1\mu m$ 程度の $SiO_2$ を置き、更にマスクパターン材の $Au$ との接着性を改善するために、数百 $\text{\AA}$ の厚さの $Cr$ や $Ti$ を付けている。これらの薄膜の追加は単に一般的な改善策というべきものであり、マスク基板に本質的なものではない。当然同様な改善策や変形は本発明の場合にもあり得るわけである。

#### (6) まとめ

以上説明したごとく、本発明によれば、軟X線の透過性が良く、さらにマスク基板が透明であるなど優れた性能を有するX線転写用マスクを極めて容易に得ることができる。

なお、説明に用いた各部の材質、形状寸法、製法などは、マスク基板に $B_4C$ 、 $B_4Si$ 、 $BN$ などの硼素物を用いるという本発明の主旨を逸脱しない限りにおいて、これに限定されるものではないことは言うまでもない。

#### 図面の簡単な説明

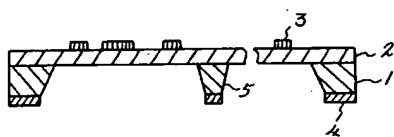
第1図は従来のX線転写用マスクの説明図、第2図と第4図は本発明の実施例の説明図、第3図は主な材質のX線吸収特性図である。

図中、

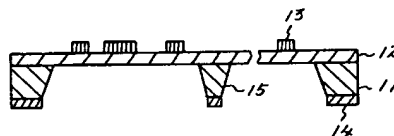
- 1, 11, 31 : 支持枠
  - 2 : マスク基板( $SiP$ 型層)
  - 3, 13, 33 : マスクパターン
  - 4, 14, 34 :  $SiO_2$ 膜
  - 5, 15, 35 : 格子
  - 12, 32 : マスク基板( $B_4C$ 、又は $B_4Si$ 、又は $BN$ )
  - 36 : 矯正層( $B_4C$ 、又は $B_4Si$ 、又は $BN$ )
- である。

代理人弁理士 薄 田 利 幸

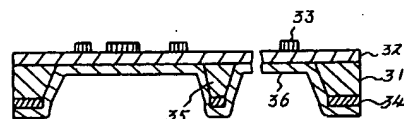
第 1 図



第 2 図



第 4 図



第 3 図

